

Q3/ Loi de Beer-Lambert

L'absorbance de la solution est donnée par $A = \sum_i \epsilon_{i(\lambda)} l c_i$

MnO_4^- est la seule espèce colorée rose ($\lambda_{max} \approx 530$ nm, donc absorbe le vert, donc apparait magenta...)

$\Rightarrow A = \epsilon_{MnO_4^- (530\text{ nm})} \times l \times [MnO_4^-]$

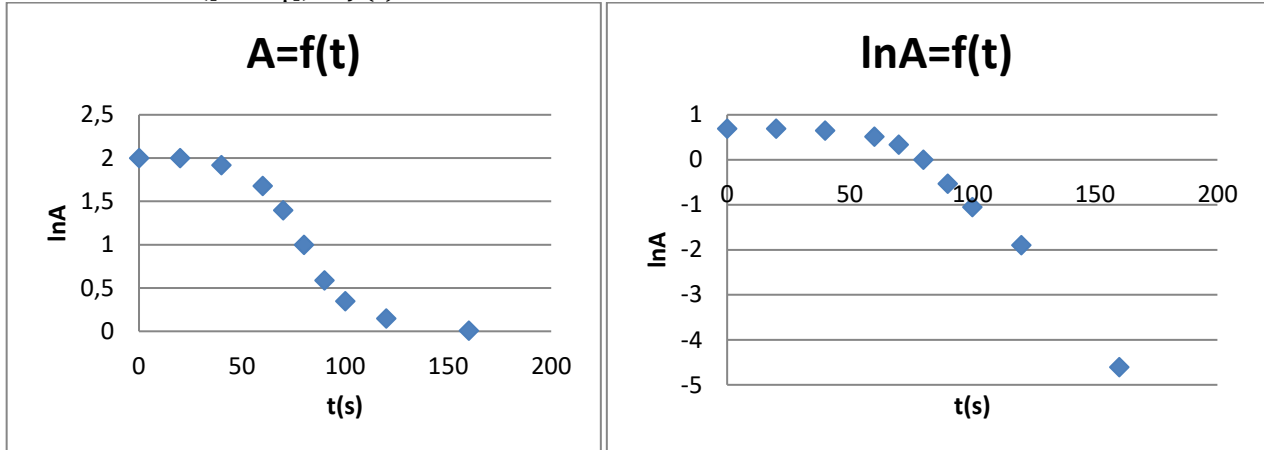
Conseil : Savoir :

- Redéfinir chaque terme et son unité
- Les limites de cette loi

Q4/ $v = k[MnO_4^-]^1 = -\frac{1}{2} \frac{d[MnO_4^-]}{dt} \Rightarrow [MnO_4^-] = [MnO_4^-]_0 \exp(-2kt)$

Soit $\ln([MnO_4^-]) = \ln([MnO_4^-]_0) - 2kt$

On doit tracer $\ln([MnO_4^-]) = f(t)$



Q5) v \searrow au cours de la réaction car souvent la loi de vitesse est de la forme $v = k \prod_i [réactif\ i]^{ordre\ i}$, avec ordre $i \geq 0$, or $[réactif\ i] \searrow$ au fur et à mesure de la réaction $\Rightarrow v \searrow$

Ici v est faible au début et à la fin (courbe quasi-horizontale), elle est grande pour un temps intermédiaire. Ce n'est donc **pas un cas classique** !

Q7) La réaction est auto-catalysée par Mn^{2+} : la vitesse augmente avec la concentration en réactifs et en produits. Aux temps faibles [produits] est faible $\Rightarrow v$ faible ; aux temps longs [réactifs] est faible $\Rightarrow v$ faible ; Aux temps intermédiaires, il reste des réactifs et des produits en quantité notable $\Rightarrow v$ grande.

II] Mesure d'une constante de partage (en lien avec plusieurs TP)

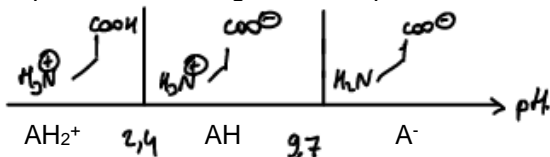
1. Les solutions sont rouges, elles absorbent donc au maximum **la couleur complémentaire cad le vert** à 445 nm. On se place au maximum d'absorbance pour minimiser l'erreur de lecture sur la valeur de A. À cette longueur d'onde, les trois espèces absorbent.
2. Pour déterminer, avec une bonne précision, la valeur d'un coefficient d'absorption molaire, il faut tracer **une courbe d'étalonnage** :
 - Réalisation d'une gamme étalon,
 - Enregistrement d'un spectre d'absorption pour déterminer la longueur d'onde de travail,
 - Mesures d'absorbance,
 - Modélisation au moyen de la loi de Beer-Lambert.
3. Les **acides carboxyliques représentés et leurs bases conjuguées ne présentent pas la même structure électronique, de même pour l'amine tertiaire protonable**. On peut s'attendre à ce que leurs maxima d'absorption diffèrent. La solution tampon permet de considérer que la totalité des entités introduites sont sous la forme basique (pka acide carboxylique autour de 5 et celui de l'aniline autour de 5 aussi). Sans cela, il serait impossible de connaître précisément la concentration de l'espèce chimique dont on cherche à mesurer le coefficient d'absorption molaire (a priori, l'espèce basique au vu du pH imposé).
4. La concentration en phase aqueuse est déterminée en utilisant la loi de Beer-Lambert. Les volumes des deux phases mises en présence étant égaux, la concentration dans la phase organique se déduit par simple différence entre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre en phase aqueuse.

	Rouge méthyle	Rouge éthyle	Rouge propyle
$[E]_{aq}$ (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$)	20	13	6
$[E]_{org} = C_0 - [E]_{aq}$ (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$)	13	20	27
$K = [E]_{org}/[E]_{aq}$	0,65	1,5	4,5

- Les trois espèces diffèrent par la longueur de leur chaîne carbonée latérale, et par conséquent par leur polarisabilité. On peut s'attendre à des solubilités suivant le classement méthyl < éthyl < propyl car les interactions de London essentiellement mises en jeu avec le cyclohexane seront d'intensité croissante avec la polarisabilité des entités (donc avec leur taille). **Le transfert de matière de la phase aqueuse vers la phase organique est d'autant plus favorable que la longueur de la chaîne latérale augmente. Le résultat est cohérent.**

III- Titrage d'un acide aminé (CCINP 2025)

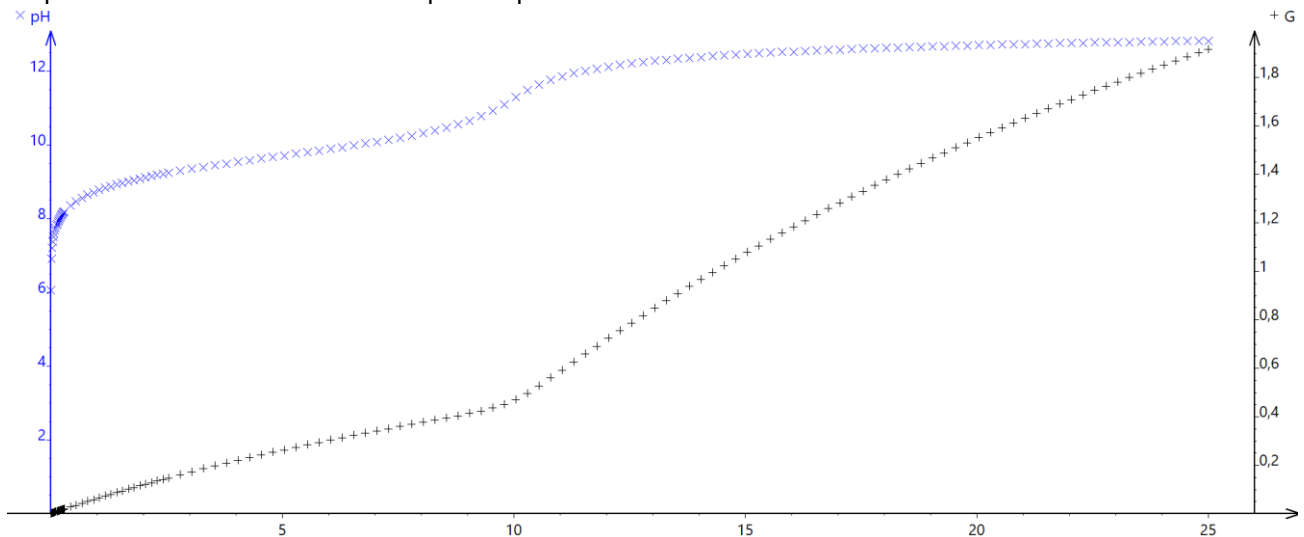
- La Glycine possède une fonction acide carboxylique et une fonction amine.
- On peut tracer le diagramme de prédominance :



Rmq : Lorsqu'on met l'acide aminé dans l'eau, l'ampholyte (ou zwitterion) est majoritaire. Son pH vaut $\frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 6,1$.

- A pH = 6,5, la forme majoritaire est AH : le zwitterion.
- Dosage conductimétrique : on mesure la conductance c'est-à-dire l'inverse de la résistance. On utilise alors la cellule conductimétrique **B2** branchée à l'ohmmètre **A3**.
- Dosage pH-métrique : on mesure une tension avec une électrode de verre combinée : **B1** et **A2**.

Ensuite $pH = a \times U + b$, il faut alors étalonner le « pH-mètre » pour déterminer a et b : b avec une solution tampon de pH=7 et a avec une solution tampon de pH=4 ou 10.



6. Réaction de titrage :

	AH	+	HO ⁻	→	A ⁻	+	H ₂ O	Na ⁺	Pente proportionnelle à
Av eq			ε		↗			↗	$\lambda(A^-) + \lambda(Na^+) = 6.5$
Ap eq			↗		ε			↗	$\lambda(HO^-) + \lambda(Na^+) = 24.9$

Le changement de pente est assez net : la méthode est validé

- A la $\frac{1}{2}$ équivalence $pH = pK_a = 9,7$ et $pH_{final, v \rightarrow +\infty} = 14 + \log[OH^-] = 14 + \log 0.2 = 13.3$

Le saut est trop peu marqué \Rightarrow grande incertitude sur V_{eq}

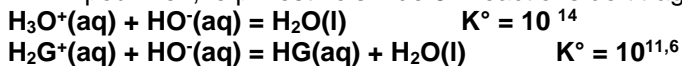
Rmq : si on décide de doser AH par H_3O^+ , la réaction de titrage serait : $AH(aq) + H_3O^+(aq) = AH_2^+(aq) + H_2O(l)$
 $K^\circ = 10^{2.4}$ valeur trop faible pour une réaction support de titrage : le saut de pH serait inexistant.

- Avant le titrage, il y a conversion du zwitterion en H_2G^+ selon

- $pH_0 = 1.6 \Rightarrow H_2G^+$ est prépondérante.** En effet $AH(aq) + H_3O^+(aq) = AH_2^+(aq) + H_2O(l)$, l'excès d'acide permet de déplacer l'équilibre afin de convertir la glycine.
- $V_{e1} = 12.1 mL$** déterminé par le dosage pH-métrique à l'aide de **la méthode des tangentes**.
 $V_{e2} = 20.0 mL$ Déterminé par le dosage conductimétrique à l'aide de **l'intersection des asymptotes**.

Rmq : La conductimétrie est indispensable **car V_{e2} est trop imprécis par pH-métrie** : le saut est trop mou

- Pour $V < V_{e1}$: $\Delta pK_a = 2,4 - 0 = 2,4 < 4 \Rightarrow$ titrage simultané de l'excès d'acide fort et les ions AH_2^+ , en effet pour V_{e1} , le pH est voisin de 6. Réactions de titrage :



Relation à l'équivalence : $n(HO^-) = n(H^+_{excès}) + n(AH) = (C_2V_2 - C_1V_1) + C_1V_1 = CV_{e1}$; $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Rev 7 correction

4. Pour $V_{e1} < V < V_{e2}$: on titre $AH(aq) + (HO^-) = A^-(aq) + H_2O(l)$ $K^\circ = 10^{4.3}$.
5. Relation à l'équivalence : $n(HO^-) = n(AH)$ $C(V_{e2} - V_{e1}) = C_1 V_1$ soit $C_1 = (16-10) \cdot 0,5/50 = 0,079 \text{ mol.L}^{-1}$.
Rmq : on peut retrouver C_2 grâce à la relation de la réponse 3. $C_2 = C_{ve1}/V_2 = 0.105 \text{ mol/L}$
6. $\sigma_{corr} = \frac{\sigma \times V_{tot}}{V_0}$, elle n'est **pas nécessaire ici**, car la quantité de titrant introduite est faible par rapport au volume total de la solution : peu d'effet de dilution.
- 7.

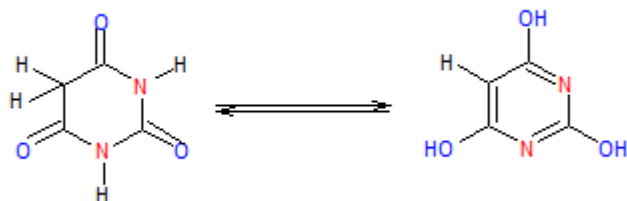
	H_3O^+	HO^-	AH_2^+	A^-	Na^+	Cl^-	Pente proportionnelle à
$V < V_{e1}$	\searrow	ε \rightarrow	\searrow	ε \rightarrow	\nearrow	\rightarrow	$-\alpha_1 \lambda(H_3O^+) - \alpha_2 \lambda(AH_2^+) + \lambda(Na^+) < 0$ avec α_i le taux de dissociation de i
$V_{e1} < V < V_{e2}$	ε \rightarrow	ε \rightarrow	ε \rightarrow	\nearrow	\nearrow	\rightarrow	$\lambda(A^-) + \lambda(Na^+) = 6.5$
$V > V_{e2}$	ε \rightarrow	\nearrow	ε \rightarrow	ε \rightarrow	\nearrow	\rightarrow	$\lambda(HO^-) + \lambda(Na^+) = 24.9$

Questions en plus :

- λ_i° dépend de la mobilité de l'ion i. C'est-à-dire de la température, de la charge, de la taille de l'ion solvaté. Plus il est gros, plus λ_i est faible. Par exemple l'ion Na^+ qui est plus petit intrinsèquement que K^+ sera entouré d'un plus grand nombre de molécules d'eau (il induit un champ attracteur plus fort que K^+). Il sera donc plus volumineux en solution aqueuse et $\lambda(Na^+) = 5.0 < \lambda(K^+) = 7.3$.
- Pour retrouver le pKa à la demi équivalence
- Inutile d'étalonner le conductimètre Car les valeurs N'ont pas d'intérêt. Seules les pentes Et l'intersection des asymptotes Nous intéresse
- Dosage pH-métrique, conductimétrique, potentiométrique, colorimétrique

IV- Titrage en retour de l'acide barbiturique (Mines-Ponts 2023)

L'acide barbiturique est en équilibre de tautomérisation selon lactame (amide cyclique) = lactime.



La forme basique correspond à la perte de l'hydrogène du groupe OH (ou celui d'un azote dans la forme lactame ou celui du carbone dans la forme lactime, les formes obtenues sont équivalentes). On note A^- sa forme basique, AH sa forme acide.

Réaction 1 : $AH + HO^- \xrightarrow{\text{excès connu précisément}} A^- + H_2O$

Réaction 2 : titrage de l'excès de HO^- par HCl : $HO^- + H_3O^+ \rightarrow 2 H_2O$

$n_{HO^-, \text{restant}} = n_{HO^-, 0} - n_{AH} \Rightarrow C V_{eq} = n_{HO^-, 0} - n_{AH}$

On veut titrer 0,75 mmol de cet acide.

- Si on ajoute 1 mmol de soude (soit 10 mL à 0,1 mol.L⁻¹) alors $V_{eq} = (1-0.75)/0.1 = 2.5 \text{ mL} \Rightarrow$ trop imprécis (le terme $\Delta V_{eq}/V_{eq}$ sera trop important)
- On préfère **ajouter 20 mL de soude (quantité précise donc pipette jaugée)**. On titre alors par HCl et on a un volume équivalent à 12,5 mL ; ce qui est convenable.

V- Thermochimie

- On peut calculer $\Delta_r H^\circ = 25,67 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la mise en solution du nitrate d'ammonium d'après la loi de Hess : $NH_4NO_3(s) = NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$.

NB : Beaucoup de dissolution de sels ioniques sont endothermiques, mais il existe des cas où elle est exothermique, pour le carbonate de calcium par exemple (ce qui explique la formation de ce solide dans des dispositifs travaillant avec de l'eau chaude, cafetière, machine à laver...).

On peut évaluer la solubilité du sel d'après le graphe à 20 °C, on a une solubilité massique de 65%. Un volume d'un litre de solution saturée a donc une masse de 1,3 kg ($d = 1,3$) dont 65 % est du nitrate d'ammonium, ce qui représente 845 g. La solubilité ou concentration maximale de nitrate d'ammonium dissout est donc de 845 g.L⁻¹, c'est un sel très soluble. Il est donc facile de trouver des masses de sel à dissoudre dans l'eau qui conduiront à une dissolution totale.

On va dissoudre des masses m de nitrate d'ammonium dans l'eau en condition adiabatique isobare. On considèrera que la solution aqueuse obtenue par dissolution de la masse m de nitrate d'ammonium dans la masse m_e possède une capacité thermique égale à celle d'une masse $(m + m_e)$ d'eau pure.

On effectue la réaction dans un calorimètre dont on a au préalable déterminé la valeur en eau notée μ .

La pression du système est égale à la pression extérieure supposée constante. L'application du premier principe de la thermodynamique appliqué au système (calorimètre, accessoires, contenu) s'écrit $Q = \Delta H$. Les transferts thermiques avec le milieu extérieur sont négligés : $Q = 0$.

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi et on décompose la transformation en deux étapes permettant de dissocier les variations de composition et de température :

- Dissolution isotherme isobare à la température initiale : $\Delta H_{\text{chimique}} = \Delta_r H^\circ \cdot \xi = \Delta_r H^\circ \cdot (m/M)$
- Variation de température à composition finale constante : $\Delta H_{\text{physique}} = (m + m_e + \mu) c_{\text{eau}} (T - T_{\text{init}})$

Soit $0 = \Delta H_{\text{chimique}} + \Delta H_{\text{physique}}$. On obtient l'équation suivante :

$$-\Delta_r H^\circ \cdot \frac{m}{M} = c_{\text{eau}} \cdot (m + m_e + \mu) \cdot (T - T_{\text{init}})$$

qui permet de calculer $\Delta_r H^\circ$.

Si on veut un maximum de précision, on peut faire plusieurs ajouts successifs de nitrate d'ammonium et mesurer la température après stabilisation. On a les relations suivantes :

$$\frac{1}{T - T_{\text{init}}} = -\frac{M \cdot c_{\text{eau}}}{\Delta_r H^\circ} \cdot \frac{m + m_e + \mu}{m}$$

$$\frac{1}{T - T_{\text{init}}} = -\frac{M \cdot c_{\text{eau}}}{\Delta_r H^\circ} \cdot \left(1 + \frac{m_e + \mu}{m}\right)$$

$$\frac{1}{T - T_{\text{init}}} = -\frac{M \cdot c_{\text{eau}}}{\Delta_r H^\circ} - \frac{M \cdot c_{\text{eau}} \cdot (m_e + \mu)}{\Delta_r H^\circ} \cdot \frac{1}{m}$$

Si le modèle est valide, la courbe $\frac{1}{T - T_{\text{init}}}$ en fonction de $\frac{1}{m}$ devrait être une droite d'ordonnée à l'origine $-\frac{M \cdot c_{\text{eau}}}{\Delta_r H^\circ}$ et de coefficient directeur $-\frac{M \cdot c_{\text{eau}} \cdot (m_e + \mu)}{\Delta_r H^\circ}$. Ce tracé doit ainsi permettre d'accéder à la valeur de l'enthalpie standard de dissolution.

2. On effectue la réaction de titrage dans un calorimètre et on mesure la température de la solution contenue dans le calorimètre en fonction du volume V versé de réactif titrant. Avant l'équivalence, on procède selon une démarche analogue à celle de détermination d'une température de flamme. On montre qu'alors la courbe $T = f(V)$ peut se modéliser par une droite (si la dilution est négligeable) dont la pente est liée à $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de titrage. Après l'équivalence, on a une autre droite de pente et d'ordonnée à l'origine différente. Le volume équivalent correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux droites.

VI- Solubilité (Centrale 2023)

- On fait une extraction liquide-liquide avec une ampoule à décanter d'un mélange eau-acétate d'éthyle.
- On récupère la phase aqueuse qui contient donc un peu d'acétate d'éthyle.
- Puis on effectue une saponification de cet ester présent dans la phase aqueuse (chauffage à reflux en présence de soude) d'équation : $\text{CH}_3\text{COOEt} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{EtOH}$.
- On récupère le contenu du ballon dans une fiole jaugée et l'on titre le contenu de la fiole par une solution d'acide chlorhydrique (ou on fait un prélèvement si on ne peut pas tout titrer). On peut faire un titrage suivi par colorimétrie ou pH-métrie.

Équations du titrage : $\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = 2 \text{H}_2\text{O}$ puis $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ et car on titre aussi l'excès de soude ayant servi à la saponification. Les deux constantes sont assez éloignées (10^{14} et $10^{14-4,8} = 9,2$) pour permettre la visualisation de deux sauts de pH ou on choisit un indicateur qui change de couleur à la première équivalence pour connaître le nombre de moles de soude restantes et remonter à la quantité d'acétate d'éthyle présent dans la phase aqueuse et ainsi à la solubilité de ce composé dans l'eau.

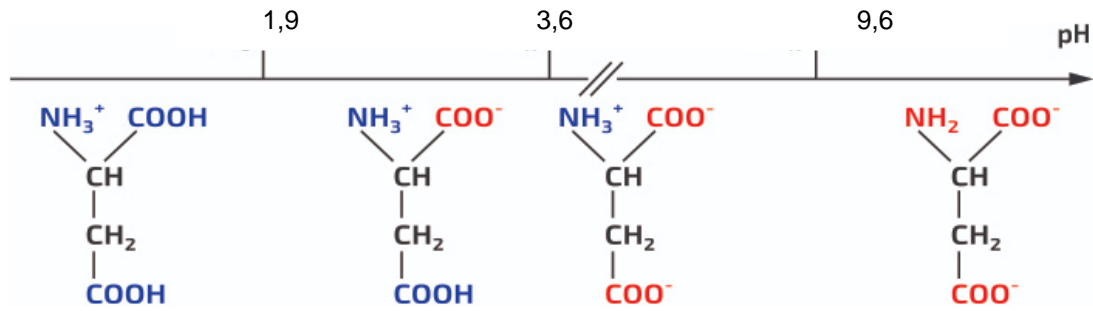
VII- Utilisation d'une résine échangeuse de cations (Centrale)

Partie 1

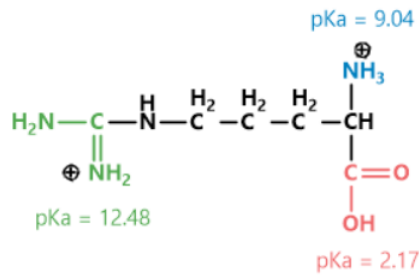
La séparation de ces deux acides aminés peut être effectuée par chromatographie sur résine échangeuse d'ions. Une résine échangeuse de cations est un support solide permettant d'échanger des cations. L'échange de cations entre la solution aqueuse et la résine est modélisé par l'équation suivante :

$(\text{RA}^-, \text{B}^+) + \text{M}^+ = (\text{RA}^-, \text{M}^+) + \text{B}^+$ avec M^+ cation se fixant sur la résine et B^+ cation libéré par la résine. Lors d'une chromatographie par échange d'ions, la résine joue le rôle de phase stationnaire. La modification du pH de l'éluant permet de modifier l'espèce prédominante, ionique ou neutre de chaque acide aminé et d'utiliser les différences d'interactions avec la résine pour les séparer. Une chromatographie sur couche mince est ensuite réalisée pour contrôler la qualité de la séparation des deux acides aminés.

Formes de l'acide aspartique : H_3Asp^+ , H_2Asp , HAsp^- et Asp^{2-} . Le second pK_a correspond au groupe COOH le plus proche du NH_3^+ donc plus acide (par effet $-I$ de l'azote protoné).



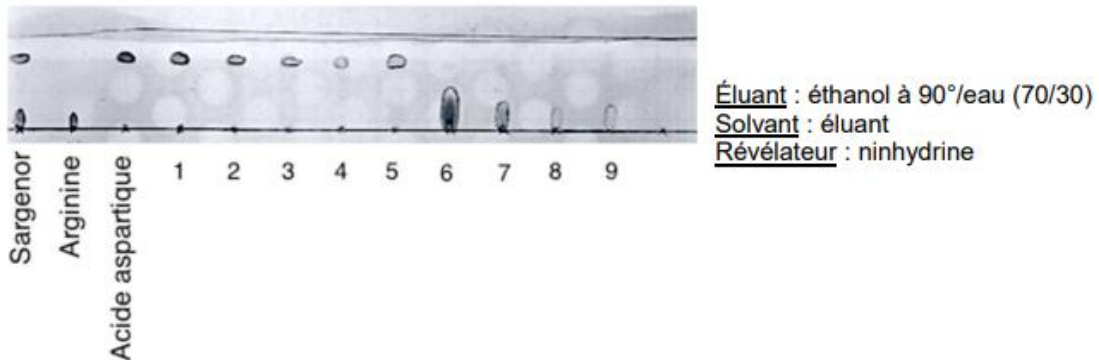
Formes de l'arginine : H_3Arg^{2+} , H_2Arg^+ , $HArg$, Arg^- (dernière acidité pas évidente à écrire, formes mésomères).



Pour $pH = 3,3$, l'acide aspartique est sous forme H_2Asp et l'arginine sous la forme H_2Arg^+ . **Seule l'arginine est échangée sur la résine, elle reste « accrochée » sur les billes. L'acide aspartique s'écoule sans interaction avec celle-ci ; il sera récupéré dans les premiers tubes.** Équation dans la résine écrite avec $M^+ = H_2Arg^+$.

Pour $pH = 12$, l'arginine fixée sur la résine change de forme et devient une espèce non chargée **HArg**, celle-ci est alors **emmenée par la solution tampon et se retrouve dans les différents tubes.**

CCM Le chromatogramme obtenu est le suivant :

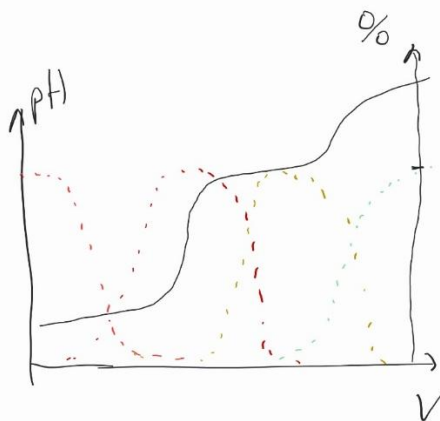


On voit ainsi que les premiers tubes contiennent bien l'acide aspartique, les derniers tubes contiennent l'arginine. La séparation a été efficace.

La ninhydrine est efficace car il se forme un produit violet visible à l'œil nu car très conjuguée.

Partie 2

On a un saut de pH correspondant à $pKa = 3,6$. Le traitement de la première équivalence permet de remonter à la quantité d'acide présent initialement et d'en déduire la pureté. Attention aux éventuelles dilutions. Le second correspond à une acidité trop faible pour donner un saut de pH exploitable. Le pKa_3 peut être évalué à la deuxième demi-équivalence, peu précisément.



✓ Allure de la courbe de titrage.